



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07D 231/38, A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 97/42173</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 13 novembre 1997 (13.11.97)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/00750 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 25 avril 1997 (25.04.97)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/05579      3 mai 1996 (03.05.96)      FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MALLE, Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Meaux (FR). VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). BURANDE, Agnès [FR/FR]; 8, avenue de la Forêt, F-77270 Villeparisis (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Espremesnil, F-78400 Chatou (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> NEW DIAMINO PYRAZOLS, THEIR SYNTHESIS, KERATIN FIBRE DYEING COMPOSITIONS CONTAINING THEM, KERATIN FIBRE DYEING METHODS  <b>(54) Titre:</b> NOUVEAUX DIAMINO PYRAZOLES, LEUR SYNTHÈSE, COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERA- TINIQUES LES CONTENANT, PROCÉDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES  <b>(57) Abstract</b>  The invention discloses new 5-substituted 3,4-diamino pyrazols, their methods of preparation, compositions for keratin fibre oxidation dyeing containing them as an oxidising base, and the dyeing methods using same.  <b>(57) Abrégé</b>  L'invention a pour objet de nouveaux composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués, leurs procédés de préparation, les compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques les contenant à titre de base d'oxydation ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre ces compositions.		

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX DIAMINO PYRAZOLES, LEUR SYNTHÈSE, COMPOSITIONS  
DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LES CONTENANT,  
PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES**

5

L'invention a pour objet de nouveaux composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués, leurs procédés de préparation, les compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques les contenant à titre de base d'oxydation ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des  
15 dérivés de diaminopyrazoles, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
25 hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Pour obtenir des nuances rouges, on utilise habituellement, seul ou en mélange avec d'autres bases, et en association avec des coupleurs appropriés, du para-aminophénol, et pour obtenir des nuances bleues, on fait généralement appel à des paraphénylènediamines.

15

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet EP-A-375 977, d'utiliser certains dérivés de diamino pyrazoles, à savoir plus précisément des composés 3,4-diamino pyrazoles, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances rouges. Toutefois, l'utilisation des diamino pyrazoles décrits dans cette demande de brevet ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, le procédé de préparation de ces composés est long et coûteux.

20

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que des nouveaux composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre ceux-ci permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des nuances à reflets allant du rouge jusqu'au bleu et également de façon surprenante à des nuances naturelles. Ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

25

30

La Demanderesse a également découvert de façon inattendue qu'avec ces nouveaux composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) définie ci-après, les colorations obtenues à pH acide étaient plus intenses que celles obtenues à pH basique.

5

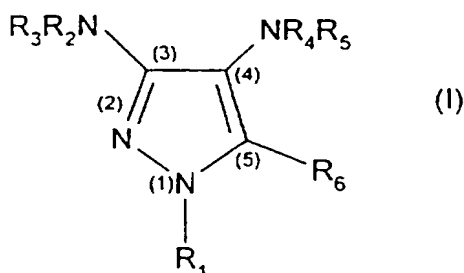
Enfin, on a découvert que les 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de l'invention conduisaient à une meilleure montée de colorant sur mèches ainsi qu'à des colorations plus résistantes à la lumière que celles obtenues avec les composés 3,4-diamino pyrazoles non substitués en 5 connus dans l'art

10

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet des nouveaux composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) suivante ainsi que leurs sels d'addition avec un acide :

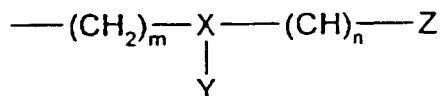
15



dans laquelle :

- 20 -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1$ - $C_4$  ;
- 25 un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , méthylènedioxy, hydroxy,

hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; l'un au plus des radicaux R<sub>2</sub> à R<sub>5</sub> peut désigner un radical



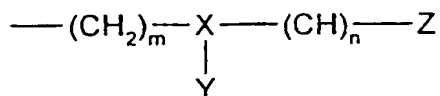
- 5 dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR' dans  
10 d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle ;

étant entendu que lorsque R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, alors R<sub>3</sub> peut représenter un radical amino ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- 15 - R<sub>6</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome  
20 d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OR'', dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical  
25 méthyle,

étant entendu que dans la formule (I) ci-dessus :

- au moins un des radicaux R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène,  
- lorsque que R<sub>2</sub>, respectivement R<sub>4</sub>, représente un radical phényle substitué ou  
30 non, ou un radical benzyle ou un radical



alors  $R_3$ , respectivement  $R_5$ , ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

- 5 -  $R_1$  peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou 3-thiényle, 2 ou 3-furyle éventuellement substitué par un radical méthyle.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et  
10 coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

Parmi les 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) de l'invention, on peut notamment citer :

15

- le 3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;

- le 3,4-diamino-1, 5-diméthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthyl-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-phénylpyrazole ;
- 5 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- 10 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-méthylpyrazole ;
- 15 - le 3,4-diamino-1, 5-diéthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-éthylpyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthyl-1-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-méthoxypyrazole ;



- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- 5 - le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthyl-1-propylpyrazole ;
- 10 - le 3,4-diamino-5-éthyl-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-propyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-phényl-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthoxy-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- 15 - le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-propylpyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-propyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- 25 - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 30 - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;

- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- 5 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 10 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- 15 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-propylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
- le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
- le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-éthylpyrazole ;
- 25 - le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-isopropylpyrazole ;
- le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-propylpyrazole ;
- le 5-aminométhyl-1-benzyl-3,4-diaminopyrazole ;
- le 5-aminométhyl-1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diaminopyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-éthylpyrazole ;

- le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-isopropylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-propylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
  - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
  - 5 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

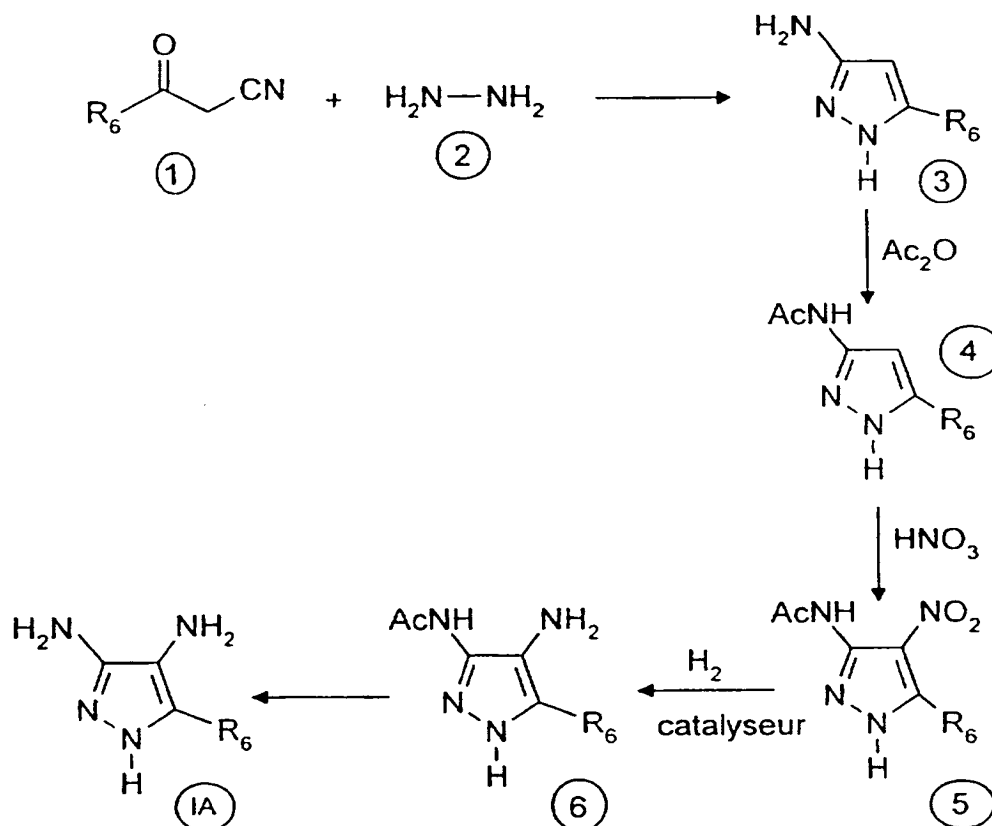
Parmi ces 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués, on préfère plus particulièrement :

- 10 - le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- 15 - le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- 20 - le 5-(2'-chlorophényl)-3,4-diaminopyrazole ;
- le 5-(4'-chlorophényl)-3,4-diaminopyrazole ;
- le 3,4-diamino-1, 5-diméthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthyl-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-isopropyl-1-méthylpyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(2'-méthoxyphényl)-pyrazole ;

- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthylphényl)-pyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
  - le 5-(2'-chlorophényl)-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
  - le 5-(4'-chlorophényl)-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide.

L'invention a également pour objet les procédés de préparation des composés nouveaux de formule (I).

- 10 Lorsque  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, (composés de formule (IA) ci-dessous), on utilise de préférence le procédé A répondant au schéma de synthèse suivant :



consistant à faire réagir, dans une première étape, un  $\beta$ -cétonitrile ① avec l'hydrazine ②, à une température généralement supérieure à 90°C, et de préférence comprise entre 95 et 150°C, dans un solvant alcoolique pour obtenir le 3-aminopyrazole ③. Le 3-aminopyrazole ③ est ensuite acétylé en position 3 pour conduire au 3-acétamidopyrazole ④ qui est lui-même nitré en position 4 puis hydrogéné et désacétylé pour donner le 3,4-diaminopyrazole de formule (IA). La nitration de ④ est réalisée par de l'acide nitrique fumant en milieu sulfurique concentré à une température comprise entre 0 et 5°C.

10

Pour un bon contrôle de la température lors de la première étape, on préfère généralement opérer au reflux du solvant utilisé. Parmi les alcools utilisés à titre de solvant réactionnel, on peut plus particulièrement citer le n-propanol, le 1-butanol, le 2-butanol, le 2-méthyl 1-butanol, le 3-méthyl 1-butanol, le 2-méthyl 1-propanol, le n-pentanol, le 2-pentanol, le 3-méthyl 3-pentanol, le 4-méthyl 2-pentanol ou encore le 2-éthyl 1-butanol.

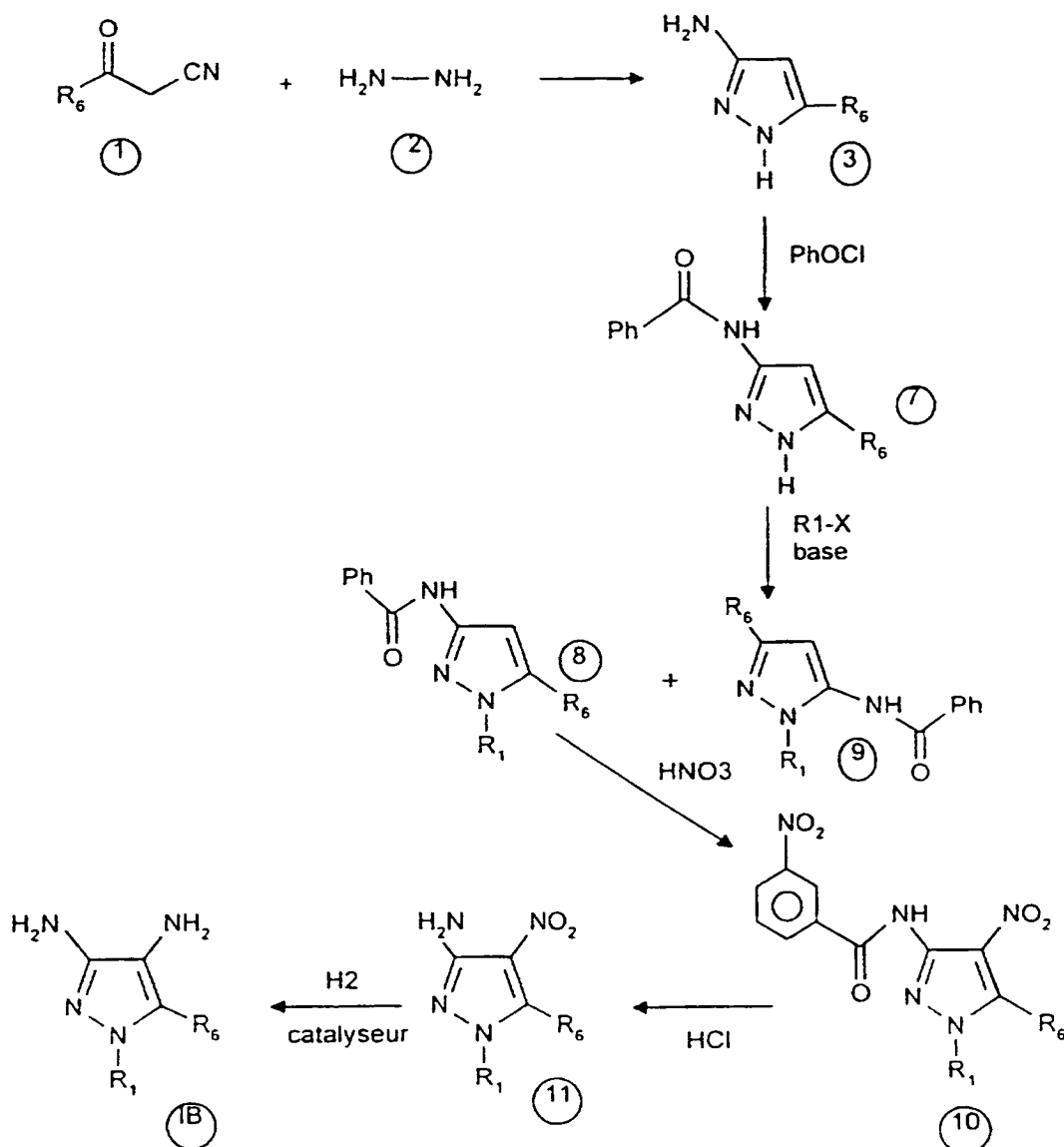
20

L'hydrogénation catalytique du composé ⑤ est de préférence effectuée dans un alcool inférieur, en présence d'un catalyseur tel que le palladium sur charbon, à une température généralement comprise entre 20 et 100°C. Enfin, la désacétylation du composé ⑥ est réalisée de préférence dans l'acide chlorhydrique à une température généralement comprise entre 40 et 100°C.

25

Lorsque R<sub>1</sub> est différent d'un atome d'hydrogène (composés de formule (IB) ci-dessous), on utilise de préférence le procédé B répondant au schéma de synthèse suivant :

12

**PROCEDE B**

- 5 consistant à faire réagir, dans une première étape, un  $\beta$ -cétonitrile ① avec l'hydrazine ②, selon les conditions opératoires mentionnées pour le procédé A décrit précédemment, pour obtenir le 3-aminopyrazole ③ qui est dans une deuxième étape benzoylé en présence du chlorure de l'acide benzoïque dans un solvant aprotique, à une température généralement comprise entre 5 et 10 60°C et en présence d'une base pour conduire au composé ⑦.

On préfère généralement opérer dans un solvant tel que les éthers inférieurs linéaires ou ramifiés ou encore cycliques et notamment l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique, le tétrahydrofuranne, le dioxane. Les solvants  
5 halogénés sont également utilisés et on préfère opérer dans le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachloroéthane.

Les bases employées sont généralement et de préférence les sels de carbonates ou hydrogénocarbonates tels que ceux du lithium, du sodium ou du  
10 potassium, ou bien les bases organiques de la famille des amines aliphatiques ou aromatiques telles que la triéthylamine, la N-méthylmorpholine, la morpholine, la méthyldiéthylamine, la pyridine, la 4-diméthylaminopyridine.

Dans une troisième étape, le composé ⑦ est mis en réaction avec un  
15 halogénure aliphatique de la classe des chloro-, bromo- ou iodo-alkyle, à une température généralement comprise entre 10 et 100°C dans un solvant aprotique de la classe des éthers aliphatiques linéaires ou ramifiés pour conduire à un mélange de 5-benzoylaminopyrazole ⑨ et de 3-benzoylaminopyrazole ⑧. La séparation des deux régio-isomères ⑧ et ⑨ est  
20 de préférence réalisée soit par chromatographie sur gel de silice soit par recristallisation éventuellement fractionnée.

Dans une quatrième étape, le composé ⑧ est nitré par de l'acide nitrique fumant en milieu sulfurique concentré à une température comprise entre 0 et  
25 5°C pour conduire au composé ⑩.

Dans une cinquième étape, le composé ⑩ est débenzoylé en présence d'acide chlorhydrique concentré à une température de préférence comprise entre 40 et 100°C pour conduire au 3-amino-4-nitropyrazole ⑪.

Dans une sixième étape, le composé ① est réduit par hydrogénation catalytique dans un alcool inférieur en présence d'un catalyseur tel que le palladium sur charbon à une température de préférence comprise entre 20 et 100°C pour conduire au 3,4-diaminopyrazole de formule (IB).

5

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un 3,4-diamino pyrazole 5-substitué de  
10 formule (I) telle que définie ci-dessus à titre de base d'oxydation et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide.

Le ou les 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) ci-dessus ainsi que leurs sels d'addition d'acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en  
15 poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour  
20 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,  
25 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

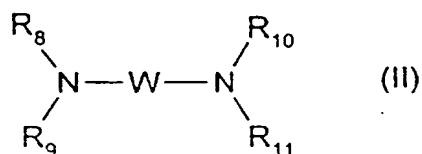
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la  
30 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.



Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants  
5 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide  
10 acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et  
15 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



20 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation supplémentaire différente des 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués utilisés conformément à l'invention, qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les

paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre  
5 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2,6-diméthyl  
paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la  
2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la  
N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
paraphénylènediamine, la 4-amino N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) aniline, les  
10 paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français  
FR-A-2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre  
d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino  
15 propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)  
éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-amino-phényl) tétraméthylènediamine, la  
N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-amino phényl) tétraméthylènediamine, la  
N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylène-diamine, la N,N'-bis-(éthyl)  
N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition  
20 avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre  
d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino  
3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl  
25 phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl  
phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl  
aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer, à titre  
30 d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl  
phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques.

5

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 15 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les
- 20 dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, les dérivés de naphtalène tels que les monohydroxynaphtalènes et le dihydroxynaphtalènes, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 1,3-diaminobenzène,
- 25 le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 1-méthoxy 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino benzène, le 4,6- bis-(2-hydroxyéthoxy) 1,3-diaminobenzène, le 3-aminophénol, le 1-méthyl 2-hydroxy 4-amino benzène, le 1-méthyl 2-hydroxy 4-(2-hydroxyéthyl)amino benzène, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 4-chloro benzène, le 1,3-dihydroxy
- 30 2-méthyl benzène, le 6-hydroxybenzomorpholine, le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 3,4-méthylènedioxy benzène, le 6-hydroxyindole, le 1,2-méthylènedioxy

$\beta$ -méthoxy 4-amino benzène, le 4-hydroxybenzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les

cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition  
5 tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.

Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au  
10 seul contact de l'oxygène de l'air. Dans ce cas, la composition tinctoriale peut alors éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

A titre de catalyseurs d'oxydation, on peut plus particulièrement citer les sels  
15 métalliques tels que les sels de manganèse, de cobalt, de cuivre, de fer, d'argent et de zinc.

De tels composés sont par exemple le diacétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de manganèse et ses hydrates, le dihydrogénocarbonate de  
20 manganèse, l'acétylacétonate de manganèse, le triacétate de manganèse et ses hydrates, le trichlorure de manganèse, le dichlorure de zinc, le diacétate de zinc dihydrate, le carbonate de zinc, le dinitrate de zinc, le sulfate de zinc, le dichlorure de fer, le sulfate de fer, le diacétate de fer, le diacétate de cobalt tétrahydrate, le carbonate de cobalt, le dichlorure de cobalt, le dinitrate de  
25 cobalt, le sulfate de cobalt heptahydrate, le chlorure cuivrique, le nitrate d'argent ammoniacal.

Les sels de manganèse sont particulièrement préférés.

30 Lorsqu'ils sont utilisés, ces sels métalliques sont généralement mis en oeuvre dans des proportions variant entre 0,001 et 4 % en poids d'équivalent métal par

rapport au poids total de la composition tinctoriale et de préférence entre 0,005 et 2 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

- 5 Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée  
10 simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un  
15 milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

20

- L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux  
25 alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

- Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la  
30 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est

ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 5 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 10 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange  
20 souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLE DE PREPARATION 1

#### Synthèse du dichlorhydrate du 3,4-diamino-5-méthyl 1H pyrazole :

5

##### a) Préparation du 3-acétamido-5-méthyl 1H pyrazole

A une solution du 19,4 g (0,2 mole) de 3-amino-5-méthyl-1H pyrazole dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau, on a ajouté 50,4 g (0,6 mole) de bicarbonate de sodium par  
10 petites quantités à température ambiante. A cette solution, on a ajouté goutte à goutte 37,8 cm<sup>3</sup> (0,4 mole) d'anhydride acétique puis on a chauffé au reflux pendant 2 heures. La solution a ensuite été ramenée à température ambiante, un solide blanc a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé  
15 par 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 16,6 g du produit attendu sous la forme de cristaux blanc-nacré dont le point de fusion était compris entre 210°C et 212°C.

##### b) Préparation du 3-acétamido-5-méthyl-4-nitro-1H pyrazole

20 A 140 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 98 % à 5°C, on a ajouté 13,9 g (0,1 mole) de 3-acétamido-5-méthyl-1H pyrazole obtenu à l'étape précédente, par petites quantités.

A cette solution à 0°C, on a ajouté goutte à goutte 6,2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant (d : 1,52) en maintenant la température entre 0 et 5°C pendant  
25 l'introduction et 30 minutes après. La solution a ensuite été versée sur 350 g de glace. Un solide jaune pâle a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé par 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 10 g du produit attendu sous la forme de cristaux jaunes pâles dont le point de fusion était compris entre 240 et 242°C.

30



c) Préparation du 3-acétamido-4-amino-5-méthyl-1H pyrazole

A une solution de 9,2 g (0,05 mole) du produit obtenu à l'étape précédente dans un mélange de 400 cm<sup>3</sup> de THF et de 400 cm<sup>3</sup> d'éthanol, on a ajouté  
5 2 g de palladium sur charbon à 5 % en poids et contenant 50% d'humidité. La suspension a été placée dans un hydrogénéateur, sous une pression de 20 bars d'hydrogène, à 30°C, pendant 4 heures sous vive agitation.

Le contenu de l'hydrogénéateur a ensuite été prélevé et filtré sur verre fritté.  
10 Cette solution a été concentrée sous vide. On a obtenu une huile épaisse qui a cristallisé par ajout de 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Un solide beige a été essoré sur verre fritté puis lavé par 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 5 g du produit attendu sous la forme de cristaux beiges dont le point de fusion était compris entre 270 et 272°C.

15

d) Préparation du dichlorhydrate du 3-4-diamino-5-méthyl-1H pyrazole

Une solution de 4,6 g (0,03 mole) du produit obtenu à l'étape précédente  
20 dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique environ 6N a été chauffée reflux pendant 3 heures. Cette solution a été concentrée sous vide. Un solide blanc a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé par 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. On a obtenu un solide blanc qui a été recristallisé dans un  
25 mélange de 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol chlorhydrique 3,5 M et de 6 cm<sup>3</sup> d'eau. Après séchage sous vide à température ambiante, on a obtenu 4 g du produit attendu sous la forme de cristaux blancs dont le point de fusion était compris entre 220 et 222° C. L'analyse élémentaire pour C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, 2HCl était :

30

%	C	H	N	Cl
Calculée	25,96	5,45	30,28	38,32
Trouvée	25,91	5,55	30,32	38,05

### EXEMPLE DE PREPARATION 2

#### Synthèse du dichlorhydrate du 3-4-diamino-1,5-diméthyl pyrazole :

5

##### a) Préparation du 3-benzoylamino-5-méthyl-1H-pyrazole

A une solution de 50 g (0,5 mole) de 3-amino-5-méthyl-1H pyrazole dans 100 cm<sup>3</sup> de dioxane, ont été ajoutés sous agitation 103 g (1 mole) de carbonate de calcium. A cette solution à 65°C, on a ajouté goutte à goutte 73 cm<sup>3</sup> (0,6 mole) de chlorure de benzoyle. La température a été amenée à 80°C et maintenue pendant 1 heure. La solution a ensuite été ramenée à 10°C. Un solide beige formé au cours de la réaction a été essoré sur verre fritté puis a été repris sous agitation dans 400 cm<sup>3</sup> de méthanol. La solution a été filtrée et le filtrat a été concentré sous vide. Un solide beige a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé par 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 25 g du produit attendu sous la forme de cristaux beige dont le point de fusion était compris entre 218 et 220°C.

20

##### b) Préparation du 3-benzoylamino-1,5-diméthyl pyrazole

A une solution de 20 g (0,1 mole) du produit obtenu à l'étape précédente et de 27,6 g (0,2 mole) de carbonate de potassium dans 1 litre de THF à 50° C, on a ajouté 62 cm<sup>3</sup> (1 mole) de iodométhane, puis on a chauffé au reflux pendant 6 heures. La solution a été ramenée à température ambiante. L'iodure de potassium formé a été filtré et lavé par 100 cm<sup>3</sup> de THF. Le filtrat

25

a été concentré sous vide. On a obtenu une huile jaune épaisse qui a cristallisé par ajout de 200 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Un solide blanc a été essoré sur verre fritté puis lavé par 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 18,7 g du produit attendu et de son isomère qui ont été séparés par chromatographie sur colonne. On a obtenu après traitement et séchage sous vide à 40°C, 9 g du produit attendu sous la forme de cristaux blancs dont le point de fusion était compris entre 140 et 142°C.

10 c) Préparation du 3-(méta-nitrobenzoylamino)1,5-diméthyl-4-nitro pyrazole

A 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 98 % à 5°C, on a ajouté 9 g (0,04 mole) du produit obtenu à l'étape précédente, par petites quantités. A cette solution à 0°C, on a ajouté 3,3 cm<sup>3</sup> (0,08 mole) d'acide nitrique fumant (d : 1,52) en maintenant la température entre 0 et 5°C pendant l'introduction et pendant 30 minutes après. La solution a été versée sur 300 g de glace. Un solide jaune a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé par 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 10 g du produit attendu sous la forme de cristaux jaunes dont le point de fusion était compris entre 170 et 172°C.

d) Préparation du 3-amino-1,5- diméthyl-4-nitropyrazole

Une solution de 9,7 g (0,03 mole) du produit obtenu à l'étape précédente dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique environ 6N a été chauffée au reflux pendant 3 heures. Cette solution a été ramenée à température ambiante puis glacée, l'acide nitro-benzoïque a été filtré et le filtrat a été concentré sous vide. Un solide jaune a cristallisé et a été essoré sur verre fritté puis lavé par 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu. Après séchage sous vide à 40°C, on a obtenu 4,2 g du produit attendu sous la forme de cristaux jaunes dont le point de fusion était compris entre 210 et 212°C.

e) Préparation du dichlorhydrate du 3-4-diamino-1,5-diméthylpyrazole

A une solution de 3,1 g (0,02 mole) de 3-amino-1,5-diméthyl-4-nitropyrazole obtenu à l'étape précédente dans 150 de méthanol, on a ajouté 0,5 g de palladium sur charbon à 5 % en poids et contenant 50 % d'humidité. La suspension a été placée dans un hydrogénéateur, sous une pression de 20 bars d'hydrogène à 70°C pendant 2 heures, sous une vive agitation. Le contenu de l'hydrogénéateur a été prélevé et filtré sur verre fritté. Le filtrat a ensuite été coulé dans 75 cm<sup>3</sup> d'une solution d'éthanol chlorhydrique 3,5 M. Cette solution a été concentrée sous vide. On a obtenu une huile épaisse qui a cristallisé par ajout de 50 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. On a obtenu un solide blanc qui a été recristallisé dans un mélange de 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu à 80°C et de 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique environ 6N. Après séchage sous vide à température ambiante, on a obtenu 2,8 g du produit attendu sous la forme de cristaux blancs dont le point de fusion était compris entre 240 et 242°C. L'analyse élémentaire pour C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, 2HCl était :

%	C	H	N	Cl
Calculée	30,17	6,08	28,14	35,62
Trouvée	30,13	6,07	28,06	35,58

EXEMPLES DE TEINTUREEXEMPLES DE TEINTURE 1 à 3 EN MILIEU ALCALIN

- 5 On a préparé deux compositions tinctoriales 1 et 2, conformes à l'invention ainsi qu'une composition tinctoriale 3 selon l'état de la technique en particulier selon la demande de brevet EP-A-375 977 (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3
3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate (invention)	0,597	0,597	-
3,4-diamino-1-méthylpyrazole (état de la technique)	-	-	0,555
1-méthyl-2-hydroxy-4- $\beta$ -(hydroxyéthyl) amino benzène (coupleur)	0,501	-	0,501
1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène, dichlorhydrate (coupleur)	-	0,723	-
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

- 10 (\*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de  
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la  
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société  
AKZO 7,0 g

- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium,  
à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
- 5 - Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7,0 g
- Dipropylèneglycol 0,5 g
- Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
- 10 - Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- Parfum, conservateur q.s.
- Ammoniaque à 20 % de  $\text{NH}_3$  10 g

- 15 Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale 1, 2 ou 3 avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

- 20 Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

- 25 La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue

(H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

Couleur des mèches de cheveux naturels avant teinture : 3,8 Y 5,4 / 1,5

- 5 Couleur des mèches de cheveux permanentés avant teinture : 4,0 Y 5,6 / 1,4

Les résultats tinctoriaux sont donnés dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

10

EXEMPLE	pH DU MELANGE	Coloration obtenue sur cheveux naturels	Coloration obtenue sur cheveux permanentés
1 (invention)	9,9	0,8YR 5,0/3,2 reflet beige irisé cuivré	7,6R 4,3/4,6 reflet irisé cuivré
2 (invention)	9,9	9,1RP 3,7/1,8 reflet violet cendré	6,2RP 2,8/1,8 reflet violet
3 (art antérieur)	9,8	2,3YR 5,1/2,8 reflet beige doré irisé	0,9YR 4,8/3,6 reflet cuivré irisé

### 1. TEST DE RESISTANCE A LA LUMIERE

- 15 On effectue sur des mèches de cheveux naturels ou permanentés, teintées selon le procédé de teinture décrit ci-dessus, un test de résistance à la lumière (Xenotest).

- 20 Pour ce faire, les mèches de cheveux teintées ont été fixées sur un support (carton ou plastique). Ces supports ont été disposés sur des porte-échantillons que l'on a fait tourner autour d'une lampe Xénon pendant une durée de 40 heures sous un taux d'humidité relative de  $25 \pm 5 \%$  et à une température de  $42,5 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ .

La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, avant et après le test de résistance à la lumière, au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

- 5 La différence de couleur de chaque mèche avant et après le test de résistance à la lumière reflète la dégradation de la coloration due à l'action de la lumière et a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4 C_o \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C,$$

10

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- Dans cette formule,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches,  
15  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C, et  $C_o$  représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur (pureté de la mèche avant le test).

Couleur des mèches de cheveux naturels avant teinture : 3,4 Y 6,1/1,7.

- 20 Couleur des mèches de cheveux permanentés avant teinture : 3,8 Y 6,0 / 1,6.

Les résultats de tous les tests sont donnés dans le tableau II ci-dessous :



TABLEAU II

Exemple	Nuance obtenue avant test de lumière sur cheveux naturels	Nuance obtenue avant test de lumière sur cheveux permanents	Nuance obtenue après test de lumière sur cheveux naturels	Nuance obtenue après test de lumière sur cheveux permanents	% de dégradation de la coloration sur cheveux naturels $\Delta E$	% de dégradation de la coloration sur cheveux permanents $\Delta E$
1 (invention)	1,9 YR 5,2 / 3,0	9,9 R 4,9 / 3,6	4,0 YR 5,4 / 2,7	1,5 YR 5,0 / 3,2	27,0	19,1
3 (comparatif)	2,7 YR 5,5 / 3,0	2,5 YR 5,0 / 3,2	6,5 YR 5,8 / 2,2	5,0 YR 5,4 / 2,7	59,3	39,4

On constate que la coloration obtenue avec la composition tinctoriale de l'exemple 1 selon l'invention (renfermant du 3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate) résiste beaucoup mieux à l'action de la lumière que la coloration obtenue avec la composition tinctoriale de l'exemple 3 ne faisant pas partie de l'invention car contenant le 3,4-diamino-1-méthylpyrazole, composé ne répondant pas à la formule (I) définie précédemment, et correspondant à un composé de l'art antérieur tel que décrit dans l'EP-A-375 977.

## 10 2. MONTEE DE LA COLORATION SUR MECHES

La différence entre la couleur des mèches avant et après la teinture a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$15 \quad SE = 0,4 C_0 \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

Dans cette formule, SE représente la différence de couleur entre deux mèches,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et  $C_0$  représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

SE reflète donc la montée de colorant obtenue, qui est d'autant plus grande que la valeur de SE est élevée.

Couleur des mèches de cheveux naturels avant teinture : 3,8 Y 5,4 / 1,5.

25 Couleur des mèches de cheveux permanentés avant teinture : 4,0 Y 5,6 / 1,4.

La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

30 Les résultats sont donnés dans le tableau III ci-dessous :

TABLEAU III

Exemple	Nuance obtenue après teinture sur cheveux naturels	Nuance obtenue après teinture sur cheveux permanentés	SE : Montée de colorant sur cheveux naturels	SE : Montée de colorant sur cheveux permanentés
1 (invention)	0,8YR 5,0/3,2 reflet beige irisé cuivré	7,6R 4,3/4,6 reflet irisé cuivré	15,3	26,6
3 (comparatif)	2,3YR 5,1/2,8 reflet beige doré irisé	0,9YR 4,8/3,6 reflet cuivré irisé	12,3	18,7

On constate que la composition tinctoriale de l'exemple 1 selon l'invention (renfermant du 3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate) conduit à des colorations plus puissantes que la composition tinctoriale de l'exemple 3 ne faisant pas partie de l'invention car contenant du 3,4-diamino-1-méthylpyrazole, composé ne répondant pas à la formule (I) définie précédemment, et correspondant à un composé de l'art antérieur tel que décrit dans l'EP-A-375 977.

#### EXEMPLES 4 ET 5 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	4	5
3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate (invention)	0,597	0,597
1-méthyl-2-hydroxy-4- $\beta$ -(hydroxyéthyl) amino benzène (coupleur)	0,501	-
1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène, dichlorhydrate (coupleur)	-	0,723
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) support de teinture commun :

- 5 - Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de  
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la
- 10 dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium,  
à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
- 15 - Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7,0 g
- Dipropylèneglycol 0,5 g

- Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- 5 - Parfum, conservateur q.s.
- Monoéthanolamine q.s.p. pH 9,8

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale 4 et 5 avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par  
10 une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids), et dont le pH avait été ajusté entre 1 et 1,5 par 2,5 g d'acide orthophosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des  
15 mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, au moyen  
20 d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

Couleur des mèches de cheveux naturels avant teinture : 3,8 Y 5,4 / 1,5.

Couleur des mèches de cheveux permanentés avant teinture : 4,0 Y 5,6 / 1,4.

25

Les résultats tinctoriaux sont donnés dans le tableau IV suivant :

TABLEAU IV

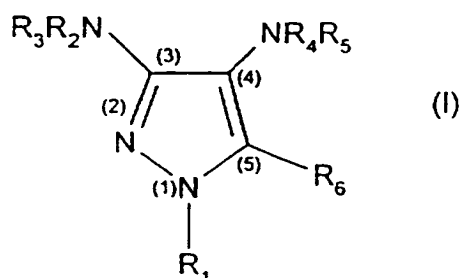
Exemple	pH du mélange	Coloration obtenue sur cheveux naturels	Coloration obtenue sur cheveux permanents	Montée de la coloration sur cheveux naturels (SE)	Montée de la coloration sur cheveux permanents (SE)
1	9,9	0,8 YR 5,0 / 3,2 reflet beige irisé cuivré	7,6 R 4,3 / 4,6 reflet irisé cuivré	15,3	26,6
4	6,8	8,5 R 4,4 / 3,5 reflet irisé largement doré	6,0 R 3,9 / 4,3 reflet irisé rouge	21,2	28,9
2	9,9	9,1 RP 3,7 / 1,8 reflet violet cendré	6,2 RP 2,8 / 1,8 reflet violet	25,9	33,6
5	6,8	8,2 RP 3,2 / 1,6 reflet violet cendré	7,3 RP 2,6 / 1,8 reflet violet	28,9	34,2

- On constate que les compositions tinctoriales des exemples 4 et 5 selon l'invention (renfermant du 3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate), appliquées sur les mèches en milieu acide conduisent à des colorations plus puissantes que respectivement les compositions tinctoriales des exemples 1 et 2, appliquées sur les mèches en milieu alcalin et renfermant la même base d'oxydation (3,4-diamino 1,5-diméthyl pyrazole, dichlorhydrate) et le même coupleur (1-méthyl 2-hydroxy 4- $\beta$ -(hydroxyéthyl) amino benzène ou 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy 2,4-diamino benzène, dichlorhydrate).

## REVENDICATIONS

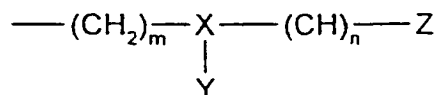
1. Composés 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , méthylènedioxy, hydroxy, hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , amino, alkylamino en  $C_1$ - $C_4$  ; l'un au plus des radicaux  $R_2$  à  $R_5$  peut désigner un radical



- 20 dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR' ou NRR' dans lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle ;
- 25



étant entendu que lorsque  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, alors  $R_3$  peut représenter un radical amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ;

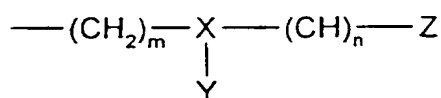
- 5 -  $R_6$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou
- 10 par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$ , dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et  $R''$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

15

étant entendu que dans la formule (I) ci-dessus :

- au moins un des radicaux  $R_4$  et  $R_5$  représente un atome d'hydrogène,
- lorsque que  $R_2$ , respectivement  $R_4$ , représente un radical phényle substitué ou non, ou un radical benzyle ou un radical

20



alors  $R_3$ , respectivement  $R_5$ , ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

- $R_1$  peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou
- 25 3-thiényle, 2 ou 3-furyle éventuellement substitué par un radical méthyle.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis dans le groupe constitué par :

- le 3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;

- le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- 5 - le 3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- 10 - le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1, 5-diméthylpyrazole ;
- 15 - le 3,4-diamino-5-éthyl-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-méthylpyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1, 5-diéthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-1-éthyl-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-méthoxypyrazole ;

- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- 5 - le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-éthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-éthyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-méthylpyrazole ;
- 10 - le 3,4-diamino-5-éthyl-1-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-phényl-pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-méthoxypyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 15 - le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-isopropylpyrazole ;
- 20 - le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-isopropyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthyl-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthyl-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-propyl-5-tertio-butylpyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-5-phényl-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-méthoxy-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)-1-propylpyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)-1-propylpyrazole ;

- le 3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)-1-propylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-1-propyl-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- 5 - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 10 - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- 15 - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-benzyl-3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- 20 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-méthoxypyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 25 - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(2'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(4'-chlorophényl)pyrazole ;
- le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-(3'-trifluorométhylphényl)pyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-éthylpyrazole ;

- le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-hydroxyméthyl-1-propylpyrazole ;
  - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
  - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
  - 5 - le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
  - le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-éthylpyrazole ;
  - le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-isopropylpyrazole ;
  - le 5-aminométhyl-3,4-diamino-1-propylpyrazole ;
  - le 5-aminométhyl-1-benzyl-3,4-diaminopyrazole ;
  - 10 - le 5-aminométhyl-1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diaminopyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-hydroxyméthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-méthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-éthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-isopropylpyrazole ;
  - 15 - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]-1-propylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
  - le 1-benzyl-3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
  - le 1-[4'-chlorobenzyl]-3,4-diamino-5-[ $\beta$ -hydroxyéthylamino]pyrazole ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

20

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis dans le groupe constitué par :

- le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-éthylpyrazole ;
- 25 - le 3,4-diamino-5-isopropylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-tertio-butylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-phénylpyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- le 3,4-diamino-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
- 30 - le 3,4-diamino-5-(2'-méthoxyphényl)pyrazole ;

- le 3,4-diamino-5-(4'-méthylphényl)pyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
  - le 5-(2'-chlorophényl)-3,4-diaminopyrazole ;
  - le 5-(4'-chlorophényl)-3,4-diaminopyrazole ;
  - 5 - le 3,4-diamino-1, 5-diméthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-éthyl-1-méthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-5-isopropyl-1-méthylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-tertio-butylpyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-phénylpyrazole ;
  - 10 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-méthoxypyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthoxyphényl)pyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthoxyphényl)pyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(2'-méthoxyphényl)-pyrazole ;
  - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(4'-méthylphényl)-pyrazole ;
  - 15 - le 3,4-diamino-1-méthyl-5-(3'-méthylphényl)pyrazole ;
  - le 5-(2'-chlorophényl)-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
  - le 5-(4'-chlorophényl)-3,4-diamino-1-méthylpyrazole ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 4. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés par le fait les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 25 5. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir, dans une première étape, un  $\beta$ -cétonitrile avec l'hydrazine dans un solvant alcoolique pour obtenir un 3-aminopyrazole qui est acétylé en position 3, dans une deuxième étape, pour conduire à un 3-acétamidopyrazole qui est ensuite nitré en position 4, dans une
- 30 troisième étape ; puis à effectuer, dans une quatrième étape, une hydrogénation catalytique et enfin à effectuer, dans une cinquième étape, une

désacétylation pour donner un 3,4-diaminopyrazole de formule (I) dans lequel R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène.

6. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R<sub>1</sub> est différent d'un atome d'hydrogène, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir, dans une première étape, un  $\beta$ -cétonitrile avec l'hydrazine dans un solvant alcoolique pour obtenir un 3-aminopyrazole qui est benzoylé en position 3, dans une deuxième étape, en présence de chlorure d'acide benzoïque dans un solvant aprotique et en présence d'une base organique ou minérale ; puis à faire réagir, dans une troisième étape, un halogénure d'alkyle aliphatique dans un solvant aprotique pour obtenir le mélange d'un 5-benzoylaminopyrazole et d'un 3-benzoylaminopyrazole ; puis à effectuer, dans une quatrième étape, une nitration sur le 3-benzoylaminopyrazole obtenu ; puis à effectuer, dans une cinquième étape, une débenzoylisation en présence d'acide chlorhydrique et enfin, dans une sixième étape, à effectuer une hydrogénation catalytique pour donner un 3,4-diaminopyrazole de formule (I) dans lequel R<sub>1</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.
7. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un 3,4-diamino pyrazole 5-substitué de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de base d'oxydation.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle, différente des 3,4-diamino pyrazoles 5-substitués de formule (I) et choisie dans le groupe constitué par les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

30



15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 5
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 15
18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 7 à 17, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.
- 20
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la coloration est révélée au seul contact de l'oxygène de l'air.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la coloration
- 25
- est révélée au seul contact de l'oxygène de l'air, en présence de catalyseurs d'oxydation.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que les catalyseurs d'oxydation sont des sels métalliques.
- 30

22. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

23. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

24. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 7 à 17 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/00750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07D231/38 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 375 977 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 4 July 1990 cited in the application see the whole document ---	1,7
A	DE 42 34 887 A (WELLA AG) 21 April 1994 see the whole document ---	1,7
A	DE 42 34 886 A (WELLA AG) 21 April 1994 see the whole document ---	1,7
A	DE 42 34 885 A (WELLA AG) 21 April 1994 see the whole document -----	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1997

Date of mailing of the international search report

21.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kyriakakou, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/FR 97/00750

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 375977 A	04-07-90	DE 3843892 A	28-06-90
		DE 58906903 D	17-03-94
		WO 9007504 A	12-07-90
		ES 2063101 T	01-01-95
		RU 2033147 C	20-04-95
		US 5061289 A	29-10-91
-----			
DE 4234887 A	21-04-94	BR 9305676 A	20-12-94
		WO 9408970 A	28-04-94
		EP 0618903 A	12-10-94
		ES 2061428 T	16-12-94
		JP 7502541 T	16-03-95
		US 5534267 A	09-07-96
-----			
DE 4234886 A	21-04-94	BR 9305677 A	20-12-94
		WO 9408971 A	28-04-94
		EP 0618904 A	12-10-94
		ES 2060562 T	01-12-94
		JP 7502543 T	16-03-95
		US 5430159 A	04-07-95
-----			
DE 4234885 A	21-04-94	BR 9305675 A	20-12-94
		WO 9408969 A	28-04-94
		EP 0618902 A	12-10-94
		ES 2060574 T	01-12-94
		JP 7502542 T	16-03-95
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 97/00750

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07D231/38 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 375 977 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 4 Juillet 1990 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,7
A	DE 42 34 887 A (WELLA AG) 21 Avril 1994 voir le document en entier ---	1,7
A	DE 42 34 886 A (WELLA AG) 21 Avril 1994 voir le document en entier ---	1,7
A	DE 42 34 885 A (WELLA AG) 21 Avril 1994 voir le document en entier -----	1,7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 Août 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kyriakakou, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 97/00750

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 375977 A	04-07-90	DE 3843892 A DE 58906903 D WO 9007504 A ES 2063101 T RU 2033147 C US 5061289 A	28-06-90 17-03-94 12-07-90 01-01-95 20-04-95 29-10-91
DE 4234887 A	21-04-94	BR 9305676 A WO 9408970 A EP 0618903 A ES 2061428 T JP 7502541 T US 5534267 A	20-12-94 28-04-94 12-10-94 16-12-94 16-03-95 09-07-96
DE 4234886 A	21-04-94	BR 9305677 A WO 9408971 A EP 0618904 A ES 2060562 T JP 7502543 T US 5430159 A	20-12-94 28-04-94 12-10-94 01-12-94 16-03-95 04-07-95
DE 4234885 A	21-04-94	BR 9305675 A WO 9408969 A EP 0618902 A ES 2060574 T JP 7502542 T	20-12-94 28-04-94 12-10-94 01-12-94 16-03-95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

mis Page Blank (uspto)